

[Translation]

Korean Patent Application No. 10-2000-38132

(Laid-Open Gazette No. 2002-4331)

[Title of Invention]

PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITE RESIN COMPOSITIONS FOR DENTAL RESTORATION

[Abstract]

The invention relates to a photopolymerizable composite resin composition for dental restoration i) based on the multifunctional prepolymer mixture of 2,2-bis-(4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenyl)propane ("Bis-GMA") and multifunctional prepolymer formed by substituting hydrogen atoms in hydroxyl group with methacrylate groups in this Bis-GMA molecules, and ii) comprising a diluent, an inorganic filler, a photoinitiation system, and other additives. The photopolymerizable composite resin composition for dental restoration based on multifunctional prepolymer mixture has better physical and mechanical properties and biocompatibility than the conventional composition based on only Bis-GMA itself.

ATTORNEY DOCKET NUMBER: 8111-034-999
SERIAL NUMBER: 10/699,537
REFERENCE: B02

대한민국 공개특허공보 제2002-4331호(2002.01.16) 1부.

[첨부그림 1]

특 2002-0004331

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
A61K 6/00

(11) 공개번호 특2002-0004331
(43) 공개일자 2002년 01월 16일

(21) 출원번호	10-2000-0038132
(22) 출원일자	2000년 07월 05일
(71) 출원인	한국과학기술연구원 박호균 서울 성북구 하월곡2동 38-1 수석회사 덴키스트 한봉근
(72) 발명자	서울특별시 성북구 하월곡동 38-1 한국과학기술연구원 한봉근 서울특별시노원구 상계동 656 주공아파트 1112동 408호 안광덕 서울특별시서초구 서초4동 1685 산동아파트 2동 408호 김종만 서울특별시성북구 하월곡동 39-1 한국과학기술연구원아파트 B동 402호 정진희 서울특별시동작구 사당1동 1018-31번지
(74) 대리인	장수길, 주성민, 주성민, 장수길

심사결과 : 없음

(54) 치과수복용 광중합성 복합레진 조성물

요약

본 발명은 중래 치과수복용 프리폴리머로 사용되고 있는 2,2-비스-(4-(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐)프로판 (이하, 'Bis-GMA'라 명명함)에, 이 Bis-GMA 분자 종의 히드록시기의 수소 원자를 메타크릴레이트기로 치환한 멀티메타크릴레이트기 함유 다관능성 프리폴리머를 혼합한 프리폴리머 혼합물을 기재로 하고, 회색제, 무기 충전제, 광개시제 및 기타 첨가제를 포함하는 치과수복용 광중합성 복합레진 조성물에 관한 것이다. 다관능성 프리폴리머 혼합물을 기재로 하는 본 발명의 치과수복용 광중합성 복합레진 조성물은 기재로서 Bis-GMA 자체만을 포함하는 종래의 것보다 우수한 물리적, 기계적 특성과 생체 적합성을 나타낸다.

백면이

멀티메타크릴레이트기 함유 다관능성 프리폴리머 혼합물, 치과수복, 복합레진 조성물

본 발명

본 발명의 상세한 설명

본 발명의 목적

본 발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 물리적 및 기계적 특성과 생체 적합성이 향상되고, 시술 후 장기간 유지되는 치과수복용 광중합성 복합레진 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 종래의 치과수복용 복합레진 조성물의 기재 프리폴리머로 사용되고 있는 2,2-비스-(4-(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐)프로판 (Bis-GMA)와 이 Bis-GMA의 분자 종에 존재하는 히드록시기의 수소 원자를 메타크릴레이트기로 치환한 다관능성 프리폴리머(multifunctional prepolymer)를 혼합한 다관능성 프리폴리머 혼합물을 기재로 하고, 회색제, 무기 충전제(inorganic filler), 광개시제 및 기타 첨가제를 포함하는 새로운 치과수복용 광중합성 복합레진 조성물에 관한 것이다.

치과용 구분자 재료의 예로서 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate, PMMA)는 임치상(denture base)으로 사용되고 있는 것을 비롯하여, 인상재, 장척제, 치과 수복용 재료 등으로 사용되고 있는데, 이중 가장 많이 사용되고 있는 것이 치과 수복용 재료이다.

지금까지 널리 사용되어온 치과 수복용 재료는 수은 amalgam이며, 이는 시술이 쉽고 내마모성과 기계적 강도 등의 기계적 특성은 우수하나, 자연 치아와의 색상 차이가 뚜렷하고, 치아 조직과의 접합성이 좋지 않을 뿐 아니라, 사용된 수은의 점차적인 유출로 인하여 장기적인 관점에서 인체에 유해하다고 보고되고 있다.

따라서, 최근 이러한 수은 아말감의 단점을 보완하고 대체할 수 있는 소재의 개발에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다. 고분자 소재로서 처음 사용된 수지는 아크릴계 수지(acrylic resin)로서 수은 아말감 이후에 개발된 실리콘에이트보다 강도 등의 기계적 특성, 색안정성, 내수안정성 등이 우수하나 내마모성이 작고 경화시 수축율이 큰 단점이 있다. 이러한 단점들을 극복하기 위하여 무기 충전제를 보강재로 사용한 고축전 복합레진이 수복용 치과 재료로 개발되었다.

치과용 광중합성 수복 조성물은 통상적으로 무기 충전제와 프리폴리머, 희석제, 광개시제(광개시제 및 전염제) 및 기타 첨가제 등으로 구성되며, 음식물을 씹을 때 발생하는 높은 교합압을 견디며 낼 수 있는 기계적 강도, 치아와 유사한 열팽창율, 중합 경화시 치아와의 박리를 방지하기 위한 낮은 중합수축률 등, 물리적 특성과 더불어 자연감을 살릴 수 있는 수복을 위하여 자연 치아와 동일한 색상 및 광택, 혀와 접촉시 자연 치아와 동일한 느낌을 볼 수 있어야 하는 등의 요건을 갖추어야 한다.

치과용 광중합성 수복 조성물의 프리폴리머로서 가장 보편적으로 사용되고 있는 것은 디메타크릴레이트(dimethacrylate)계인 2,2-비스-(4-(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐)프로판 (Bis-GMA)이다. 이것은 주로 휘발성 및 중합 수축도가 작고, 이를 사용한 중합물의 우수한 강도 등의 장점을 가지고 있어서 메트릭스 수지로 사용되고 있다. 이는 미국특허 제 4,102,056호, 제 4,131,729호 및 제 3,730,947호 등에서 그 예를 찾아 볼 수 있다. 그러나, 무기 충전제가 프리폴리머에 효율적으로 배합되기 위해서는 프리폴리머의 점도가 낮은 것이 유리하지만 이것은 점도가 높아 복합 수지 제조시 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 (TEGDMA)와 같은 희석제를 혼합해야 하고, 분자 구조 중 히드록시기(-OH)에 기인하는 수분 흡수 성질 때문에 경화물의 물리적 성질이나審美성이 오래 지속되지 못하는 단점이 있다.

치과용 복합재료에는 유색된 치아의 외관을 충전하여 수복하는 목적의 치과용 복합 충전재료 뿐만 아니라, 치과용 재료, 한창용 재료, 치열 교정용 재료, 인공치 등이 모두 포함되는 것이다. 미국특허 제 3,066,112호에서는 초창기 치과용 복합레진에 대한 여러 조성물에 대하여 기술하였으나, 구치 수복시 여러 가지 단점들이 나타나 실제 임상적으로는 널리 사용되지 못하였다. 치과용 수복재료로는 1900년 이전부터 은 합금과 수은으로 제조된 아말감이 사용되어 왔으나 수은이 인체 및 환경에 미치는 위험성 때문에 점차적으로 유기 고분자를 사용한 재료로 대체되고 있다.

최초의 치과용 복합레진은 1942년 독일 클저(Kulzer)사가 PMMA의 분말과 메틸메타크릴레이트(MMA) 단량체를 혼합하여 개발된 이래 실제 임상에 쓰여 왔으며, 그 이후 오랫동안 아크릴 수지가 사용되었다. 그러나 유기 고분자는審美성, 시술의 간편성, 생체 위생성이 작은 점 등의 장점이 있는 반면, 그 자체의 물성인으로는 저작압 등에 견딜 수 있는 정도의 충분한 강도, 강도, 내마모성을 갖지 못하기 때문에 무기 충전제를 배합한 복합레진이 개발되었다.

상업용 복합레진은 1962년 Brown에 의해 화학 개시형이 개발되었고, 1970년대 자외선을 이용한 광중합법, 이어서 1980년 영국 ICI사에서 가시광선을 이용한 광중합법이 개발되면서 고분자 복합재의 사용량은 기존의 아말감의 사용을 잠식해가면서 폭발적인 증가 추세에 있다.

이러한 치과용 수복재는 전치부 충전(anterior filling), 구치부 충전(posterior filling), 치경부 마모 충전(cervical erosion filling), 피절된 도체의 수복(porcelain repair), 교정용 접착제(bracket bonding), 지대치 축조(core building), 전치부 치간 이개 치료(diastema treatment), 변색 및 착색치아 치료 및 도체의 부착(porcelain laminate bonding) 등에 사용되며, 최근에는 각종審美 치료를 원하는 환자의 증가로 치아우식증(충치) 수복 외에 각종 접착 및 합착용도의 다양한 치과 치료에 응용되고 있다.

그러나, 견줄만한 다양한 용도 때문에 고분자 복합레진이 치과 수복용 재료로서 확고한 위치를 차지하고 있지만, 여전히 경화물의 강도, 강도, 중합수축률, 수분흡수율, 용해도, 재료의 특성 및審美성 등의 개선이 요구되고 있다.

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 종래의 치과수복용 복합레진 조성물과 비교하여 광중화 수복물의 높은 전환율, 강도 및 강도 뿐만 아니라, 낮은 중합 수축률과 수분 흡수율 등의 물리적 및 기계적 특성과 생체적합성이 향상된 치과수복용 광중합성 복합레진 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적 및 이점은 후술하는 본 발명의 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다.

본 발명의 구성 및 작용

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

상기 본 발명의 목적은 종래의 치과수복용 광중합성 복합레진 조성물에서 프리폴리머로 사용되고 있는 2,2-비스-(4-(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐)프로판 [이하, 'Bis-GMA'라 명명함]에, 이 Bis-GMA 분자 중에 존재하는 히드록시기의 수소 원자를 메타크릴레이트기로 치환한 알티메타크릴레이트기 함유 다관능성 프리폴리머 1종 이상을 혼합한 프리폴리머 혼합물을 기재로 하고, 희석제, 무기 충전제, 광개시제 및 기타 첨가제를 적정량 배합함으로써 물리적, 기계적 특성 및 생체적합성을 향상시킨 치과수복용 광중합성 복합레진 조성물에 의해 달성된다.

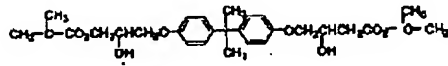
일반적으로, Bis-GMA는 경화 후의 높은 강도 등 우수한 물리적 특성 때문에 종래에 치과 수복용 프리폴리머로서 가장 많이 사용되고 있다. Bis-GMA 분자는 두 개의 히드록시기(-OH)를 가지고 있는데, 이 히드록시기는 유기 수지와 무기 충전제와의 친화력을 증진시키는 역할을 하는 반면, 친수성이 강하여 수분을 흡수하는 성질이 있다. 유기 수지가 수분을 흡수하게 되면 경화물에는 그 물성 및審美성이 저하하게 된다. 즉, 중합된 수지가 수분흡수에 의해 팽윤되면 충전제와의 결합력이 약해져 충전제 입자가 이탈되어 강도나 마모 저항성과 같은 물리적 특성이 약해지기도 하고, 세포 특성이 유발될 수도 있으며 수복물에 음식물이 흡수되어 변색의 원인이 되기도 한다.

본 발명자들은 Bis-GMA 프리폴리머를 단독으로 사용하는 종래의 광중합성 수복재료에 있어서의 이러한 문

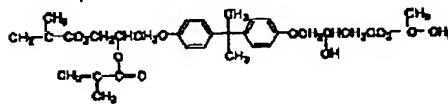
제점을 개선하고자 예의 연구한 결과, Bis-GMA 프리폴리머에 Bis-GMA 분자 중에 존재하는 2개의 히드록시기 중 적어도 하나의 수소 원자를 메타크릴로일기로 치환하여 친수성을 감소시킨 삼관능성 메타크릴레이트 프리폴리머(Tri-GMA) 및/또는 사관능성 메타크릴레이트 프리폴리머(Tetra-GMA)를 혼합한 프리폴리머 혼합물을 기재로 하면, 광경화물의 물리적, 기계적 특성 및 심미성 저하의 원인이 되는 중합 수축과 수분 흡수를 감소시킬 수 있음을 확인하였다.

본 발명의 제1 실시양태에 따르면, 하기 화학식 1의 2,2-비스-(4-(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐)프로판 ('Bis-GMA')와 하기 화학식 2의 Tri-GMA와의 혼합 프리폴리머 2 내지 40 중량%, 희석제 1 내지 20 중량%, 무기 충전제 40 내지 95 중량%, 광개시제 및 기타 첨가제를 포함하는 치아수복용 광중합성 복합레진 조성물이 제공된다.

화학식 1



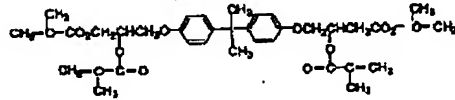
화학식 2



상기 본 발명의 제1 실시양태에 있어서 상기 화학식 1의 Bis-GMA와 화학식 2의 Tri-GMA의 비는 중량비로 95 : 5 내지 5 : 95 이다.

본 발명의 제2 실시양태에 따르면, 상기 화학식 1의 Bis-GMA와 하기 화학식 3의 Tetra-GMA와의 혼합 프리폴리머 2 내지 40 중량%, 희석제 1 내지 20 중량%, 무기 충전제 40 내지 95 중량%, 광개시제 및 기타 첨가제를 포함하는 치아수복용 광중합성 복합레진 조성물이 제공된다.

화학식 3

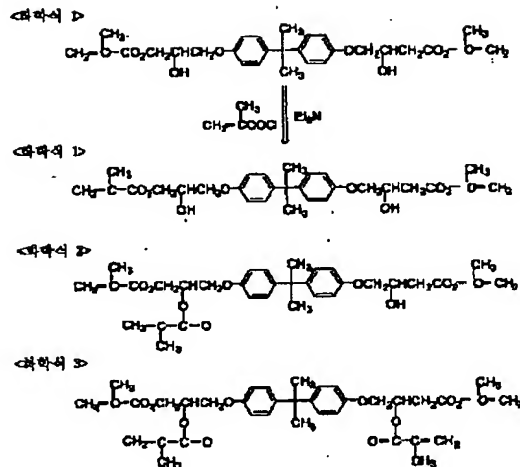


상기 본 발명의 제2 실시양태에 있어서 상기 화학식 1의 Bis-GMA와 화학식 3의 Tetra-GMA의 비는 중량비로 95 : 5 내지 5 : 95 이다.

본 발명의 제3 실시양태에 따르면, 상기 화학식 1의 Bis-GMA, 상기 화학식 2의 Tri-GMA 및 상기 화학식 3의 Tetra-GMA와의 프리폴리머 혼합물 2 내지 40 중량%, 희석제 1 내지 20 중량%, 무기 충전제 40 내지 95 중량%, 광개시제 및 기타 첨가제를 포함하는 치아수복용 광중합성 복합레진 조성물이 제공된다. 상기 본 발명의 제3 실시양태에 있어서 상기 화학식 1의 Bis-GMA는 90 내지 5 중량%, 화학식 2의 Tri-GMA는 90 내지 5 중량%, 그리고 화학식 3의 Tetra-GMA는 90 내지 5 중량 % 이다.

본 발명의 치아수복용 광중합성 복합레진 조성물에서 기재한 프리폴리머 혼합물을 구성하는 상기 화학식 2의 Tri-GMA 및 상기 화학식 3의 Tetra-GMA 프리폴리머는 하기 반응식에 따라, 화학식 1의 Bis-GMA 분자 중에 존재하는 2개의 히드록시기 중 적어도 하나의 수소 원자를 메타크릴레이트기로 치환함으로써 합성될 수 있다. 즉, 상기 Tri-GMA 및 Tetra-GMA는 하기 반응식 1에서 보는 바와 같이, Bis-GMA를 유기 아민, 예를 들면 트리메틸아민의 존재하에 메타크릴로일 클로라이드와 반응시켜 정량적으로 합성할 수 있다.

첨부그림 4



합성된 다관능성 프리폴리머 혼합물은 에틸아세테이트(ethyl acetate)와 노르말헥산(n-hexane)이 50 : 50의 중량비로 섞인 전개액을 사용한 컬럼(column)을 통해서 Bis-GMA, Tri-GMA, Tetra-GMA를 각각 분리하였다.

본 발명에 따른 치과수복용 광중합성 복합레진 조성물에 있어서, 프리폴리머 혼합물은 조성물 총중량의 2 내지 40 중량%의 양으로 함유된다.

본 발명의 조성물에는 프리폴리머 혼합물의 점도를 감소시키기 위해서 희석제(diluent)가 사용된다. 희석제로는 에틸 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA), 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(diethylene glycol dimethacrylate, DEGDMA), 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(TEGDMA), 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트(1,4-butanediol dimethacrylate), 1,6-헥산 디올 디메타크릴레이트(1,6-hexanedioldimethacrylate), 1-메틸-1,3-프로판디올 디메타크릴레이트(1-methyl-1,3-propane dioldimethacrylate) 또는 1,6-비스(메타크릴로일옥시-2-에톡시카르보닐아민)-2,2,4-트리메틸헥산(1,6-bis(methacryloyloxy-2-ethoxycarbonylamino)-2,2,4-trimethylhexane) 등이 적합하며, 조성물 총중량의 1 내지 20 중량%의 양으로 함유된다.

본 발명의 조성물에는 수복물의 기계적 특성을 향상시키고 또한 액션에 대해 불투과성을 주기 위해서 무기 충전제가 사용된다. 무기 충전제는 실란(silane) 커플링제로 표면처리된 입도 0.005 내지 20 μ m의 석영, 바륨 글래스, 바륨 글래스/실리카, 바륨 글래스 혼합물, 석영/바륨 글래스, 실리카, 지르코니아/실리카, 실리카 혼합물, 알루미늄 실리케이트, 리튬 알루미늄 실리케이트 또는 바륨 알루미늄 실리케이트 등이 바람직하며, 전체 조성물 중량의 40 내지 95 중량%의 양으로 첨가된다.

무기 충전제의 표면 처리에는 실란 계통의 커플링제가 주로 사용된다. 대표적인 예로 감마-메타크릴옥시프로필트리메톡시 실란(γ -methacryloxy propyl trimethoxysilane, γ -MPS), 비닐 트리메톡시 실란(vinyl triethoxysilane), 디메틸 디클로로 실란(dimethyl dichlorosilane), 헥사메틸렌 디실리잔(hexamethylene disilazane), 디메틸 폴리실록산(dimethyl polysiloxane) 등이 사용될 수 있다.

본 발명의 치과수복용 복합레진 조성물은 인체에 무해한 가시광선 영역의 광원에 노출되면 광개시제와 촉매가 라디칼(radical)을 형성시키고, 생성된 라디칼이 단량체의 중합반응을 개시하여 경화된다. 중합 반응은 주로 α -디케톤(α -diketone)계의 지반족 및 방향족 카르보닐 화합물(carbonyl compound) 광개시제와 3급아민계 촉매를 사용하여 파장 400-500nm 영역의 가시광선에 의해 일어나게 된다. 광개시제는 광개시제와 환원제로 이루어져 있으며, 광개시제로서는 캄포르퀴논(camphorquinone, CQ)이 바람직하고, 조성물 총중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%의 양으로, 그리고 광여기된 CQ에 의해 수소를 빼앗기면 쉽게 라디칼 중합을 개시하는 환원제로서는 N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate, DMAEMA) 또는 에틸 p-디메틸 아미노벤조에이트(ethyl p-dimethyl aminobenzoate, EDMA) 등이 조성물의 총중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%의 양으로 사용된다.

기타 첨가제로는 중합 금지제, 광안정제, 산화안정제 및 복합 수지의 색조를 맞추기 위한 안료 등이 사용될 수 있다. 중합 금지제로는 하이드로퀴논(hydroquinone, HQ), 하이드로퀴논 모노메틸 에테르(hydroquinone monomethyl ether) 또는 하이드로퀴논 모노에틸 에테르(hydroquinone monoethyl ether) 등

을 조성물 총중량의 0.1 내지 10 중량%의 양으로, 광안정제로서는 티누빈을 조성물 총중량의 0.01 내지 5 중량%의 양으로, 산화안정제로서는 이가복소 및 2,6-디터셔리부틸-4-메틸페놀 부틸레이티드 하이드록시톨루엔(2,6-Di-tert-butyl-4-methyl phenol butylated hydroxytoluene, DBT)을 조성물 총중량의 0.01 내지 5 중량%의 양으로, 그리고 안료로서는 황색, 갈색 및 적색의 산화철계 및 티타늄 디옥사이드 무기안료를 조성물 총중량의 0.005 내지 0.5 중량%의 양으로 첨가할 수 있다.

제조된 치과용 수복 조성물 시편의 물성은 하기 방법에 따라 평가하였다.

1) 광전환율

가시광선에 의한 광중합 효율은 적외선 흡수 분광법을 이용하여 평가하였다. 메타크릴레이트 단량체의 전³⁾환율은 적외선 분광 분석에서 방한측판에 기인하는 1609cm⁻¹에서의 흡수띠의 면적을 기준으로 하여 지방족 이중 결합에 기인하는 1638cm⁻¹에서의 흡수띠의 면적 감소를 측정하여 계산하였다.

2) 중합 깊이

원색의 종이 필터를 덮은 투명한 필름위에 직경 4mm × 높이 10mm의 금속 주형을 위치시키고, 기포없이 수복 재료를 충전한 후 상부에도 투명한 필름을 위치시키고, 압력을 가해 과잉의 재료를 제거한다. 이후 광조사하여 노출 시간에 따른 중합 깊이를 마이크로미터를 이용하여 0.01mm 정확도로 측정하였다.

3) 중합 수축률

원형 모양의 시편을 (6.0 × 3.3mm) 투명한 유리 주형에 넣은 후, 광조사기를 이용하여 경화시킨다. 경화 전 후 시료의 밀도를 비중병(picnometer)를 이용하여 측정하여 다음 식에 의해서 구한다.

$$\text{중합수축율}(\%) = \left(1 - \frac{d_{\text{비경화}}}{d_{\text{경화}}}\right) \times 100$$

4) 수분 흡수율과 용해도

복합레진 조성물을 직경이 약 6mm, 두께가 약 3mm인 시편을 만들어 경화시킨 후, 경화된 시편의 중량을 측정하고, 37°C로 유지되는 종류수에 담가 24시간 또는 48시간마다 꺼내어 표면의 수분을 제거한 다음, 중량을 측정하여 다음 식에 따라서 수분 흡수율을 계산하였다.

$$\text{수분 흡수율}(\%) = \frac{\text{침수후의 중량} - \text{경화후 침수전의 중량}}{\text{경화후 침수전의 중량}} \times 100$$

용해도는 시료집 물에서 꺼내 수분을 제거한 후 건조기에서 다시 건조시켜 일정한 무게를 나타낼 때 무게를 측정하여 다음 식에 따라 용해도를 계산하였다.

$$\text{용해도}(\%) = \frac{\text{경화후 침수전의 중량} - \text{침수후 완전히 건조된 시료의 중량}}{\text{경화후 침수전의 중량}} \times 100$$

5) 방사선 투과성

직경 13mm × 두께 2mm의 시편을 제작한 후, 순도 99.9%의 두께 2mm의 알루미늄 스텝판(Aluminium step-panel)과 함께 방사선 필름 위에 놓고 65±5kvp, 0.05sec, 15mA로 방사선 조사한 후 현상하고 밀도계(Densitometer)로 측정하여 비교하였다.

6) 간접 인장강도

시편에 직접적인 인장 응력을 주기보다는 안정적 인 압축 응력을 주며 시험하는 방법으로 특히 치과용 재료의 물성 측정에 주로 이용되고 있다. 이 방법은 디스크형의 시편을 직경 방향으로 세워서 압축 하중을 가하여 시편 내부에서 인장 응력을 유발하는 시험법이다. 직경 6mm × 두께 3.6mm의 시편을 제작한 후, 인장 시험기를 이용하여 0.5 ± 0.2mm/sec의 속도(cross-head speed)로 시편이 파열될 때까지 힘을 가해 다음 식으로 간접 인장강도를 계산하였다.

$$\text{간접인장강도(DTS)} = \frac{2 \times \text{최대 하중}}{\pi \times \text{시편의 직경} \times \text{시편의 두께}}$$

7) 굴곡강도

25mm × 2mm × 2mm의 금형 양쪽에 필름 조사하여 시편을 제작한 후, 37°C 종류수에서 24시간 동안 보관하였다. 인장 시험기를 이용하여 0.75±0.25mm/sec의 속도(cross-head speed)로 시편이 파열될 때까지 힘을 가해 다음 식으로 굴곡강도를 계산하였다.

$$\sigma = \frac{3 \times \text{최대 하중} \times \text{지지체 사이의 거리}}{2 \times \text{시편의 넓이} \times \text{시편의 높이}}$$

8) 세로 특성

복합레진의 세포 특성은 한천 중층 평판법을 이용하여 그 정도를 비교하였다. 직경 10mm × 두께 2mm의 시편은 양성 대조군으로 폴리비닐클로라이드(PVC, 응답률(response rate) : 3/4), 음성대조군으로 폴리에틸렌(PE)과 함께 실험하였다. 먼저, L-929세포의 부유액과 Eagle's 한천 배지를 이용하여 밀착시키도록 옴은 후 37℃, 5% CO₂ 인큐베이터(incubator)에서 24시간 배양시킨다. 시편의 탈색된 부위내에서 세포가 용해(lysis)된 비율을 구하고, 이것을 표 1에서와 같이 각각 구역 지수(zone index)와 용해 지수(lysis index)로 표시하여 이로부터 응답 지수(response index)(RI, RI= zone index / lysis index)를 구한다. 표 2와 같이 RI의 수치로부터 세포 특성을 평가하며, 그 수치가 낮을수록 무독성임을 의미한다.

[표 1]

각 지수 수치의 정의

지수	정의
구역지수	
0	샘플아래 침투된 영역이 없음
1	샘플아래 한정된 영역에서 나타남
2	샘플로부터 확산된 면적 0.5cm 미만
3	샘플로부터 확산된 면적 1cm 미만
4	샘플로부터 확산된 면적 1cm 이상 전면적 미만
5	전체 면적에 나타난 경우
용해지수	
0	용해된 영역이 없음
1	20% 미만
2	20 - 40%
3	40 - 60%
4	60 - 80%
5	80% 이상

[표 2]

세포 특성 결과의 평가

스케일	응답 지수 (RI)	해석
0	0/0	세포 특성 없음
1	1/1	세포 특성 약함
2	2/2 내지 3/3	세포 특성 중간
3	4/4 내지 5/5	세포 특성 심함

이하, 본 발명을 실시예로서 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 이를 실시에는 단지 본 발명의 최선의 실시 형태를 예시하기 위하여 주어진 것일 뿐 본 발명의 범위가 이를 실시예만으로 한정되는 것은 아니다.

<실시예 1>

다관능성 프리롤리머의 합성을 위하여 메틸렌클로라이드 (50ml)에 Bis-GMA 51.2g (0.1mol)을 용해시키고, 이어서 트리메틸아민 10.2g (0.1mol)을 가하였다. 얼음 욕조에서 이 용액을 교반하면서 메타크릴로일 클로라이드 7.9g (0.75mol)을 서서히 첨가하였다. 이 용액을 실온에서 교반한 다음 석출된 염을 여과하여 제거하였다. 여액을 증류수로 세척한 다음 발수시키고 감압하에 증류하여 점성 액체를 거의 정량적으로 수득하였다. 수득한 다관능성 프리롤리머 혼합물의 성분비를 조사한 결과, 화학식 1, 2, 및 3으로 표시되는 Bis-GMA, Tri-GMA 및 Tetra-GMA가 각각 45 : 45 : 10의 중량%를 보였다.

적외선 분광 분석 결과, 미중결합에 해당하는 939 및 1638 cm⁻¹에서의 흡수띠를 비롯하여 거의 모든 흡수 띠가 Bis-GMA의 그것과 일치하였으나, 히드록시기에 기인하는 3400 cm⁻¹에서의 흡수는 크게 감소하였다.

<실시예 2>

Bis-GMA와 Tri-GMA가 50 : 50 중량%로 이루어진 혼합물을 기질로 하여 치과수복용 조성물을 제조하기 위하여, 실시예 1을 통하여 얻은 다관능성 프리롤리머를 발합을 통해서 Bis-GMA와 Tri-GMA, Tetra-GMA를 각각 분리하였다. 분리된 Tri-GMA와 기존의 Bis-GMA를 50 : 50 중량%로 혼합하여 치과수복용 광중합성 복합 레진 조성물을 제조하였다. 전체 중량에 대하여 프리롤리머로 이용된 Bis-GMA와 Tri-GMA는 각각 4.7%, TEGDMA 4%, 바닐 클러스 80%, CQ 1%, EDMA 2%, HQ 3%, 티뉴빈 0.5%, 미가녹스 0.1% 그리고 무기안료들 소량 첨가하였다.

먼저, 상기한 프리롤리머 혼합물에 회색제 그리고 무기 충전제와 중합금지제를 넣고 다량의 무기 충전제가 고르게 분산되도록 혼합하였다. 계속해서 광개시제, 환원제 및 기타 첨가제들을 넣고 고르게 분산시켜

서 치과수복용 광중합성 복합레진 조성물을 제조하였다.

<실시예 3>

Bis-GMA, Tri-GMA 및 Tetra-GMA가 45 : 45 : 10 중량%로 이루어진 프리폴리머 혼합물을 기질로 하는 치과수복용 조성물을 제조하기 위하여, 조성물 전체 중량에 대하여 프리폴리머 혼합물 10.4%, EGDMA 4%, 실리카 80%, CO 1%, DMAEMA 1%, HQ 3%, 티뉴빈 0.5%, 이가녹스 0.1% 그리고 무기안료를 소량 첨가하여 실시예 2와 동일하게 치과수복용 광중합성 복합레진 조성물을 제조하였다.

<실시예 4>

Bis-GMA 75 중량%와 Tri-GMA 25 중량%가 혼합된 프리폴리머 혼합물을 기질로 하는 치과수복용 조성물을 제조하기 위하여, 조성물 전체 중량에 대하여 Bis-GMA 6.5%, Tri-GMA 2.2%, EGDMA 4.7%, CO 1%, EDMA 2%, HQ monomethyl ether 3%, 바를 글래스/실리카 80%, 티뉴빈 0.5%, BHT 0.1% 그리고 무기안료를 소량 첨가하여 실시예 2와 동일하게 치과수복용 광중합성 복합레진 조성물을 제조하였다.

<실시예 5>

Bis-GMA 25 중량%와 Tri-GMA 75 중량%가 혼합된 프리폴리머 혼합물을 기질로 하는 치과수복용 조성물을 제조하기 위하여, 조성물 전체 중량에 대하여 Bis-GMA 2.5%, Tri-GMA 7.5%, EGDMA 3.4%, CO 1%, DMAEMA 2%, HQ monomethyl ether 3%, 바를 글래스 80%, 티뉴빈 0.5%, 이가녹스 0.1%, 그리고 무기안료를 소량 첨가하여 실시예 2와 동일하게 치과수복용 광중합성 복합레진 조성물을 제조하였다.

<실시예 6>

Bis-GMA 50 중량%와 Tetra-GMA 50 중량%가 혼합된 프리폴리머 혼합물을 기질로 하는 치과수복용 조성물을 제조하기 위하여, 조성물 전체 중량에 대하여 프리폴리머로 이용된 Bis-GMA와 Tetra-GMA는 각각 4.7%, EGDMA 4%, 바를 글래스 80%, CO 1%, EDMA 2%, HQ 3%, 티뉴빈 0.5%, 이가녹스 0.1% 그리고 무기안료를 소량 첨가하여 실시예 2와 동일하게 치과수복용 광중합성 복합레진 조성물을 제조하였다.

<비교예 1>

Bis-GMA 프리폴리머 자체만을 기질로 하는 치과수복용 조성물을 제조하기 위하여, 조성물 전체 중량에 대하여 Bis-GMA 9.0%, EGDMA 5.4%, 바를 글래스 80%, CO 1%, EDMA 1%, HQ 3%, 티뉴빈 0.5%, 이가녹스 0.1% 그리고 무기안료를 소량 첨가하여 실시예 2와 동일하게 치과수복용 광중합성 복합레진 조성물을 제조하였다.

<비교예 2>

Tri-GMA 프리폴리머 자체만을 기질로 하는 치과수복용 조성물을 제조하기 위하여, 조성물 전체 중량에 대하여 Tri-GMA 10.7%, EGDMA 2.7%, 실리카 80%, CO 1%, DMAEMA 2%, HQ 3%, 티뉴빈 0.5%, 이가녹스 0.1% 그리고 무기안료를 소량 첨가하여 실시예 2와 동일하게 치과수복용 광중합성 복합레진 조성물을 제조하였다.

이상의 실시예와 비교예의 물성 평가 결과를 표 3에 명시하였다.

표 3)
물성 평가 결과

물성인자	실시예					비교예	
	2	3	4	5	6	1	2
광전환율 (%)	50	50	48	47	48	45	40
중합깊이 (mm)	9.9	9.8	9.7	9.8	9.8	9.2	9.0
중합수축율 (%)	2.1	2.0	3.1	3.3	2.0	6.5	4.0
수분흡수율 (%)	15	14	18	14	14	20	13
용해도 ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)	1.2	1.1	2.0	1.1	1.1	2.4	1.0
방사선투과성	0.33	0.32	0.30	0.30	0.30	0.28	0.31
간접인장강도 (MPa)	45	45	43	43	43	40	40
굴곡강도 (MPa)	136	137	131	130	134	117	118
세척특성 (RI)	0/1	0/1	1/1	1/1	0/1	1/1	1/1

발명의 효과

본 발명의 방법에 따르면, Bis-GMA와 Tri-GMA 및/또는 Tetra-GMA와의 프리폴리머 혼합물은 Bis-GMA 자체만을 프리폴리머로 사용했을 때보다 히드록시기의 차단(blocking)에 의해서 중합 수축과 수분 흡수를 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라, 점도가 매우 낮기 때문에 광중합성 수복 조성물을 제조할 경우 희석제를 적게 첨가해도 되고 또한 전체 기질의 점도가 낮으면 수축률의 강도에 가장 큰 영향을 미치는 무기 충전제를 더 많이 배합할 수 있으므로 수복물의 물성을 높일 수 있다.

따라서, 본 발명에 따른 치과수복용 광중합성 복합레진 조성물은 광전환율, 중합 깊이, 중합 수축율, 수분 흡수율과 용해도, 방사선 투과성, 간접 인장강도 및 굴곡강도 등 물리적 및 기계적 특성이 우수하며,

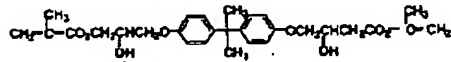
세포 독성도 거의 없다. 특히, Bis-GMA와 Tri-GMA가 50 : 50 중량%로 혼합된 치과수복용 복합레진 조성물이 가장 우수한 물리적, 기계적 특성을 나타낼 뿐만 아니라, 생체적합성이 더욱 향상되어 충치 치료를 포함한 치과용 광경합성 수복 조성물을 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

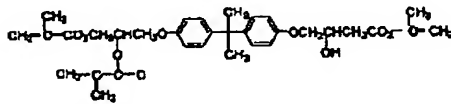
청구항 1

하기 화학식 1의 2,2-비스-(4-(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐)프로판 ('Bis-GMA')와 하기 화학식 2의 Tri-GMA의 95 : 5 내지 5 : 95 중량%의 프리폴리머 혼합물 2 내지 40 중량%, 희석제 1 내지 20 중량%, 무기 충전제 40 내지 95 중량%, 광개시제 및 기타 첨가제를 포함하는 치과수복용 광경합성 복합레진 조성물 (각 중량%는 조성물의 총중량을 기준으로 한 것임).

<화학식 1>



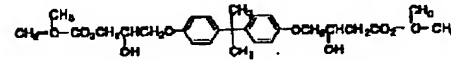
<화학식 2>



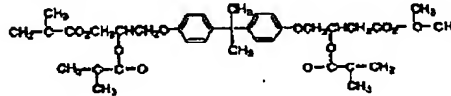
청구항 2

하기 화학식 1의 2,2-비스-(4-(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐)프로판 ('Bis-GMA')와 하기 화학식 3의 Tetra-GMA의 95 : 5 내지 5 : 95 중량%의 프리폴리머 혼합물 2 내지 40 중량%, 희석제 1 내지 20 중량%, 무기 충전제 40 내지 95 중량%, 광개시제 및 기타 첨가제를 포함하는 치과수복용 광경합성 복합레진 조성물 (각 중량%는 조성물의 총중량을 기준으로 한 것임).

<화학식 1>



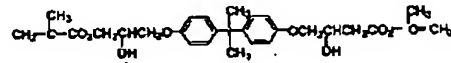
<화학식 3>



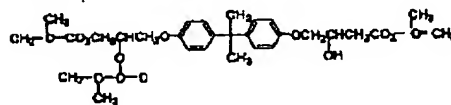
청구항 3

하기 화학식 1의 2,2-비스-(4-(2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐)프로판 ('Bis-GMA') 90 내지 5 중량%, 하기 화학식 2의 Tri-GMA 90 내지 5 중량% 및 하기 화학식 3의 Tetra-GMA 90 내지 5 중량%(중량 비)의 프리폴리머 혼합물 2 내지 40 중량%, 희석제 1 내지 20 중량%, 무기 충전제 40 내지 95 중량%, 광개시제 및 기타 첨가제를 포함하는 치과수복용 광경합성 복합레진 조성물 (각 중량%는 조성물의 총중량을 기준으로 한 것임).

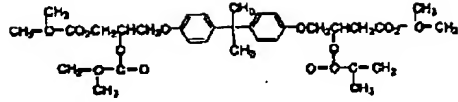
<화학식 1>



<화학식 2>



〈화학식 3〉



청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 희석제는 메틸 메타크릴레이트, 메틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(EGDMA), 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(DEGMA), 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(TEGMA), 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,6-헥산 디올 디메타크릴레이트, 1-에틸-1,3-프로판디올 디메타크릴레이트 및 1,6-비스(메타크릴로일옥시-2-에톡시카르보닐아미노)-2,2,4-트리메틸헥산으로 이루어진 군 중에서 선택된 것인 치마수복용 광중합성 복합레진 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 무기 충전제는 실란으로 표면처리된 입도 0.005 내지 20 μ m의 석영, 바를 글래스, 바를 글래스/실리카, 바를 글래스 혼합물, 석영/바를 글래스, 실리카, 지르코니아/실리카, 실리카 혼합물, 알루미노 실리케이트, 리튬 알루미노 실리케이트 및 바를 알루미노실리케이트로 이루어진 군 중에서 선택된 것인 치마수복용 광중합성 복합레진 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 무기 충전제의 표면처리용 실란은 트리에톡시실틸프로필메타크릴레이트(γ -MPS), 비닐 트리에톡시 실란, 디메틸 디클로로 실란, 헥사메틸렌 디실리산 및 디메틸 폴리실록산으로 이루어진 군 중에서 선택된 것인 치마수복용 광중합성 복합레진 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 광개시제가 조성물의 총중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%의 광개시제와 조성물의 총중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%의 환원제를 포함하는 것인 치마수복용 광중합성 복합레진 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 광개시제가 캅조퀴논이고, 환원제가 N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 또는 메틸 p-디메틸 아미노벤조에이트인 치마수복용 광중합성 복합레진 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 기타 첨가제가 조성물의 총중량을 기준으로 0.5 내지 10 중량%의 중합금지제, 조성물의 총중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%의 광안정제, 조성물의 총중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%의 산화안정제 및 조성물의 총중량을 기준으로 0.005 내지 0.5 중량%의 안료를 포함하는 것인 치마수복용 광중합성 복합레진 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서, 중합금지가 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 모노메틸 에테르 및 하이드로퀴논 모노에틸 에테르 중에서 선택되고, 광안정제가 티부린이며, 산화안정제가 이가복스 또는 2,6-디터셔리부틸-4-메틸페놀 부틸레이티드 하이드록시 톨루엔(BHT)이고, 안료가 산화철계 또는 티타늄 디옥사이드 무기 안료인 치마수복용 광중합성 복합레진 조성물.